

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/24605 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 41/80, 41/91 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内村勝次  
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/08166 (UCHIMURA, Syoji) [JP/JP]; 〒458-0833 愛知県名古屋  
市緑区青山2丁目145番地2 Aichi (JP). 森光英樹  
(22) 国際出願日: 2001 年 9 月 20 日 (20.09.2001) (MORIMITSU, Hideki) [JP/JP]; 〒441-1346 愛知県新  
城市川田山田平37番地27 Aichi (JP).  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 山崎行造, 外 (YAMASAKI, Yukuzo et al.);  
〒100-0014 東京都千代田区永田町一丁目11番28号 相  
(26) 国際公開の言語: 日本語 互永田町ビルディング8階 山崎法律特許事務所 Tokyo  
(JP).  
(30) 優先権データ: 特願2000-286442 2000 年 9 月 21 日 (21.09.2000) JP (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新東工業  
株式会社 (SINTOKOGIO, LTD.) [JP/JP]; 〒450-0002 愛  
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
知県名古屋市中村区名駅三丁目28番12号 Aichi (JP). 新  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).  
東ブイセラックス株式会社 (SINTO V-CERAX, LTD.)  
[JP/JP]; 〒442-0061 愛知県豊川市穂ノ原三丁目1番地  
添付公開書類:  
Aichi (JP). — 国際調査報告書  
(71) 出願人 および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
(72) 発明者: 坂 公恭 (SAKA, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒487- 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
0017 愛知県春日井市高座台1丁目5番53号 Aichi (JP). のガイドスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR TOUGHENING MODIFICATION OF CERAMIC AND CERAMIC PRODUCT

(54) 発明の名称: セラミックスの強靱化改質方法及びセラミックス製品

(57) Abstract: A method for toughening modification of a ceramic, which comprises subjecting a ceramic sintered body to shot blasting at an ordinary temperature, to thereby deform the body plastically and thus impart a residual stress to it, subjecting the resulting body to a heat treatment to recrystallize fine cracks, thereby forming a dislocated cell at a grain boundary and decreasing the size of a crystal, resulting in significant improvement in fracture toughness, and after the heat treatment, removing a part of the modified surface layer containing the dislocated cell by polishing, to thereby significantly improve the mechanical strength thereof. When the ceramic sintered body is a thin walled article, shot blasting of the both surfaces thereof achieves an effective toughening of the body.

(57) 要約:

セラミック焼結体を常温でショットブラストすることにより、表面の結晶組織を塑性変形させて残留応力を付与し、且つ、熱処理することにより、微小亀裂を再結晶させると、結晶粒界に転位セルが形成され、結晶が微細化して破壊靱性が格段に向上する。セラミックス焼結体が薄肉品である場合には表裏両面をショットブラストすることにより、効果的な強靱化が達成できる。熱処理後、表面改質層の一部を研磨処理により除去することにより、機械的強度が格段に向上する。

WO 02/24605 A1

## 明 細 書

### セラミックスの強靱化改質方法及びセラミックス製品

#### 技術分野

本発明は、セラミックスの最大の欠点である「脆さ」を克服する方法、特に、破壊靱性を大幅に向上させる方法に関する。より詳しくは、本発明は、ガスタービン、自動車などの熱機関部品、バネ、歯車など機械構造用要素部品、さらには、シリコンウエハ、イットリウムアルミニウムガーネット(YAG)、サファイヤなどの単結晶素材や、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)などの多結晶素材を用いたセンサー、アクチュエータ素子、マイクロマシン部品の機械的特性を大幅に向上させ、信頼性を付与するために有用な方法及び当該方法を用いて製造されるセラミックス製品に関する。

#### 関連技術の記載

一般に、セラミック部材(製品)は脆くて硬い材料である。その破壊靱性は金属に比べ小さく、金属の $1/10$ 乃至 $1/2$ の大きさである。そのため、実用上では機械的信頼性が金属に比べ極めて劣っている。

セラミックス部材(製品)の機械的信頼性が極めて低い要因として、その表面の欠陥の存在が挙げられる。そのような表面欠陥は、機械的特性に大きく影響を及ぼすことが知られている。セラミックス焼結体は、製造工程中に発生する種々の原因(成形・乾燥時のマイクロクラック、焼成時の収縮むらなど)により表面欠陥を内在しているのが通常である。この表面欠陥は破壊起点となる場合もあり、存在しないことが望ましい。しかし表面欠陥が生じないように焼結体を形成することは現時点では困難であり、この微細な欠陥を非破壊検査によって見つけることも非常に困難である。

そこで、従来より、セラミックス製品の機械的信頼性を向上させるため、焼結体の表面欠陥を除去する方法が採用されてきた。即ち、セラミックス焼結体の製造に際しては、その製法上、焼成時に体積の収縮が避けられず、よって、寸法精度に優れた焼結体を作製することが難しいため、焼成後の焼結体を研削加工して焼結体の表面欠陥を除去し、寸法精度を高めてきた。しかしながら、研削等の機械加工時には微細なクラックが生じることがある。更に、焼結後に機械的に表面欠陥を除去する方法は、加工コストが大きいという問題もあった。

他の方法として、再度焼成して、即ち、高温熱処理を行って表面欠陥を治癒させる方法が知られている。この方法は、酸化膜が形成されやすい非

酸化物系焼結体に対しては効果的であるが、アルミナ、ジルコニアなどの酸化物系焼結体では、酸化膜がほとんど形成されないために十分な治癒効果が得られていない。

さらに、表面欠陥治癒のため、焼結体をその破壊靱性が増大する温度に加熱した状態で砥粒を用いてブラスト加工する方法がある。この方法では、表面は治癒され得るが、結晶微構造を改質する効果は発現されない。また、この方法は、高温でブラスト加工しなければならないため、操作性に難かしさがあり、コストが高くなる欠点があった。

一方、原料組成の改良により破壊靱性を向上させる試みもなされている。即ち、最適な焼結助剤を選定し、その添加量を精密制御する方法、種結晶を添加して結晶微構造を制御する方法が提案されている。しかし、破壊靱性値として金属レベル（15以上）の値を示すセラミックス焼結体は見出されていない。

#### 発明の概要

本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、製品の特性および信頼性の向上、特に破壊靱性を飛躍的に向上させるセラミックスの強靱化改質方法及びそのような方法によって製造されたセラミックス製品を提供することにある。

上に示す目的を達成するために、本発明のセラミックスの強靱化改質方法は、

(1) セラミックス焼結体に、ショットブラスト処理により残留応力を付与する工程と、該セラミックス焼結体を再結晶させるための熱処理をする工程と、これらの工程により生じた転移セルを有する表面改質層の一部を除去する工程と、を具備することを特徴とするセラミックスの強靱化改質方法、である。

また、a) セラミックス焼結体にショットブラスト処理を施して残留応力を付与する工程と、b) 工程aによる処理を受けたセラミックス焼結体を熱処理して微小亀裂近傍のセラミックスを再結晶させる工程と、c) 工程bによる熱処理を受けたセラミックス焼結体の転位セルを有する表面改質層の一部を除去する工程と、を含むことを特徴とするセラミックスの強靱化改質方法、は本発明の範囲内である。

更に、a) セラミックス焼結体に、ショットブラスト処理を施して残留応力を付与するか又は塑性変形により転位などの格子欠陥を導入する工程と、b) 工程aによる処理を受けたセラミックス焼結体を熱処理して微小亀裂近傍のセラミックスを再結晶させ亜粒界を形成する工程と、c) 工程bによる熱処理を受けたセラミックス焼結体の転位セルを有する表面

改質層の一部を除去する工程と、を含むことを特徴とするセラミックスの強靱化改質方法、は本発明の範囲内である。

本発明者らは、ショットブラストによりセラミックス表面の結晶組織を塑性変形させ、残留応力を付与させることができることを見出した。さらに、焼結体を焼結温度以下の温度で熱処理することにより、微小亀裂近傍のセラミックスを再結晶させることができ、その結晶粒界には転位セルを形成させることができ、再結晶組織が微細化して破壊靱性が格段に向上することを見出した。そして、塑性変形させた組織を熱処理により亀裂治癒させれば、セラミック製品の実用上での信頼性を格段に向上させることができることを見いだした。

(2) 前記焼結体がショットブラスト処理により塑性変形し過ぎる場合には、ブラスト面の反対側もブラスト処理することにより、残留応力を付与することが容易となる。即ち、請求項4は、本発明の範囲内である。尚、ブラスト処理方法は、一度に両面をブラストしても良く、順次片面ずつショットブラストしてもよい。また、焼結体又は製品の一部のみに、塑性変形し過ぎる部分がある場合には、その部分だけ両面ブラスト処理を行えばよい。

(3) 前記焼結体が、基板、チップ、薄板、箔、又は平板である場合には、該焼結体の両面にショットブラスト処理をして残留応力を付与することが好ましい。

(4) 上記(1)乃至(3)のいずれかに記載の方法であって、前記熱処理をする温度が亀裂治癒温度であることを特徴とするセラミックスの強靱化改質方法は、本発明の範囲内である。ここで、亀裂治癒温度とは、微小亀裂の近傍の原子が拡散して微小亀裂の少なくとも一部が焼失して治癒されるとともに、微小亀裂の近傍に導入された転位が安定化再配列により、ポリゴニゼーションを起こし、亜粒界を形成することをいう。

(5) 上記(1)乃至(4)のいずれかに記載のセラミックスの強靱化改質方法であって、前記表面改質層の一部を除去する工程が、ショットブラスト処理及び熱処理により改質され、転位セルを生じた部分を外表面から、(数 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ )研磨処理することを特徴とするセラミックスの強靱化改質方法は、本発明の範囲内である。尚、研磨処理方法としては、バレル研磨、バフ研磨、ホーニング、ポリッシングなどが挙げられるが、研磨できればその方法は問わない。製品の種類等に応じて研磨方法を選択する。

(6) また、上記(1)乃至(5)のいずれかに記載のセラミックスの強靱化改質方法により製造されたセラミック製品(部品及び部材も含

む)は、本発明の範囲内である。そのような製品では、未処理のセラミックス焼結体と比べて、破壊靱性、耐摩耗性、疲労強度、耐熱衝撃性、耐熱疲労性のいずれかの性質が向上されている。

(7)更に、a)セラミックス焼結体に、平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の微細粒子からなる投射材を用いて、ショットブラスト処理を施して残留応力を付与する工程と、b)工程aによる処理を受けたセラミックス焼結体を熱処理して微小亀裂近傍のセラミックスを再結晶させる工程と、を含むことを特徴とするセラミックスの強靱化改質方法、及びこの方法により製造されたセラミックス製品(部品及び部材も含む)、は本発明の範囲内である。

また、a)セラミックス焼結体に、平均粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下の微細粒子からなる投射材を用いて、ショットブラスト処理を施して残留応力を付与するか又は塑性変形により転位などの格子欠陥を導入する工程と、b)工程aによる処理を受けたセラミックス焼結体を熱処理して微小亀裂近傍のセラミックスを再結晶させ亜粒界を形成する工程と、を含むことを特徴とするセラミックスの強靱化改質方法、及びこの方法により製造されたセラミックス製品(部品及び部材も含む)も本発明の範囲内である。

#### 発明の詳細な説明

ここで、本発明において使用するセラミックスの材質として、窒化珪素、炭化珪素、アルミナセラミックス、及びシリコンウエハ、イットリウムアルミニウムガーネット、ガリウム砒素、シリコンゲルマニウム、サファイヤ、単結晶アルミナなどの単結晶素材、更に、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、窒化アルミニウムなどの多結晶素材がある。また、本発明のセラミックス製品(部品及び部材も含む)としては、ばね類、刃物類、歯車類、軸受け類などの機械構造用要素部品、自動車のエンジンバルブ、ガスタービンのブレードなどの熱機関部品、さらに、単結晶素材又は多結晶素材を用いた半導体素子、センサー素子、圧電素子、マイクロマシン部品、半導体基板、電子基板などがある。本発明は、特に、センサー、半導体基板などの薄肉な部品の機械的特性の向上に有効である。

工程aは、セラミックス焼結体のショットブラスト処理である。ショットブラスト処理による塑性変形量は、ショットブラスト条件、特に投射材の硬さ、粒径、衝突速度などの投射エネルギーに関連し、投射材の衝突時の運動エネルギーに大きく依存する。

さらに、工程bの熱処理の条件、工程cの製品表面の表面改質層の除去の条件、例えば、研磨処理条件を適切に選べば、セラミックス焼結体の強度、破壊靱性が本発明方法による処理が施されない場合と比べて大きく向

上する。破壊靱性が向上すると、派生的に耐熱衝撃性、耐熱疲労性、耐摩耗性などが大幅に改善されるシナジー効果が発現される。

以下に、本発明の好適な実施形態について説明する。

本発明にかかるセラミックス製品の製造工程の主な工程は、原料調整→成形→加工→脱脂→焼結→(機械加工→)ショットブラスト処理→熱処理→研磨処理→製品である。ここで機械加工は任意に実施する。

ショットブラスト処理条件は、製品の使用状態と同じ負荷状態で、使用される応力と同等以上の応力を与え、表面層に残留圧縮応力を発現させる条件が選定される。ショットブラストにより残留圧縮応力が付与された領域は、熱処理により亀裂治癒が助長され、特に疲労強度が向上される。

尚、対象製品が薄肉品の素子や基板類の場合、ブラスト処理条件によっては塑性変形し過ぎて、残留応力が付与されにくいものがある。そのような場合には、ブラスト処理条件の最適化は勿論重要であるが、簡便な方法として、両面をブラスト処理することにより、効果的な残留応力付与が可能となる。即ち、焼結体がショットブラストにより塑性変形し過ぎる場合には、ブラスト面とその反対側もブラスト処理することにより、残留応力を付与しやすい。

熱処理の際の温度条件としては、材料によって適正な条件が異なるものの、亀裂治癒温度、すなわち、再結晶が開始する温度(例えば、焼結温度、凝固開始温度の $1/2$ 以上の温度)で、具体的には $1000^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ の範囲が適している。熱処理は、大気中、真空中または不活性ガス中で行うものとする。特に大気中で行うと、強度向上効果が大きい。

ショットブラスト処理した後、熱処理を行うと、材料表面層が塑性変形して転位セル構造を形成し、静的再結晶により微細化した結晶からなる表面層が形成される。このような表面層の再形成により、破壊靱性及び強度の向上、ひいては疲労強度、耐摩耗などの機械的特性や耐熱衝撃特性、耐熱疲労特性などが向上されるものとする。尚、転位セルは1次的には塑性変形により、2次的には熱処理により形成される。

また、ショットブラストおよび熱処理による効果は、焼結体表面からの深さ方向で数十 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ までしか認められないが、本発明を厚さが数百 $\mu\text{m}$ の薄膜基板へ適用すると、大きな効果が期待できる。

研磨処理は、ブラスト処理及び熱処理により表面に打痕凹凸傷や酸化膜が生成されるため、その表面改質層の一部を除去するために行われる。転位セルが形成された表面改質層の厚みは、数十 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ である。したがって、粗面層、酸化膜などの除去厚さには最適値がある。これは、表面改質した層をすべて除去すれば、強靱化の効果は解消されてしまうか

らである。除去層厚さは、ブラスト処理により凸凹になった表面を平坦化する程度、即ち、数十 $\mu\text{m}$ 乃至数百 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは約5 $\mu\text{m}$ 乃至約20 $\mu\text{m}$ である。但し、投射材として100 $\mu\text{m}$ 以下の微細粒子を用いた場合は、打痕凹凸傷のない処理表面が得られる。更に、その後の熱処理において酸化膜の生成が影響しない材質、或いは酸化膜が生成しない条件であれば、研磨処理工程を省いても強靱化改質された焼結体を得られる。

破壊靱性とは割れの伸長に対する抵抗を意味し、破壊靱性値( $K_{1C}$ )、硬度、ヤング率などの物理量をその指標として用いることができる。最も簡単に測定できる硬度をその指標として用いるのが好ましい。

なお、工程aのショットブラスト処理に用いる投射材の材質としては、例えばムライト、SiC、超硬、アルミナ、ジルコニア、ガラスなどがある。投射材の形状としては、できるだけ球状であることが処理物を傷つけないため好ましい。投射材は、セラミックス焼結体の材質、硬さに応じて選択して用いられる。また投射材を焼結体表面に衝突させるには、ショットブラスト、エアブラスト、液体ホーニングのいずれも利用できる。

エアブラスト処理では、空気又は不活性ガスが媒体として用いられ、液体ホーニング処理では、通常水が媒体として用いられる。

ショットブラスト処理の条件は、投射材の硬さ、粒径、衝突速度などに依存し、粒子の衝突時の運動エネルギーに大きく依存する。粒子の持つ運動エネルギーは、被処理品或いは、粒子の塑性変形、弾性変形、破壊エネルギー、また、被処理品と粒子の摩擦エネルギー等へ変換される。いずれのブラスト処理法においても被処理品に与えられる運動エネルギーが最大になるように条件を設定する必要がある。そのために、被処理品に対し粒子を垂直投射することが重要である。また、好ましいショットブラスト処理は、表面層の凹凸、つまり表面粗さが小さく、塑性変形層（残留応力層）の厚さを深くできることであるが、これらは、材料毎に適切な条件を選定する必要がある。

#### 発明の効果

本発明(1)によれば、従来法と比較して、簡便で経済性に優れたセラミックスの高靱化が実現される。即ち、セラミックス焼結体にショットブラストにより塑性変形を起こさせて、焼結体の表面組織に残留応力を付与する工程と、さらに熱処理する工程、及び微小亀裂が再結晶した表面を平坦化するために研磨処理する工程により、セラミックスの強靱化を実現できる。

本発明(2)によれば、両面からショットブラストすることにより、セ

ラミックス焼結体の変形を修正すると共に、焼結体に適切な残留応力を付与できる。

本発明（３）にあるように、本発明は、薄膜基板、センサーなどの機能素材として用いられるセラミックス部品の靱性向上に好的である。

本発明（４）によれば、熱処理が亀裂治癒温度で行われるので、当該熱処理により微小亀裂近傍のセラミックスを再結晶させることができ、それにより表面組織中の微小亀裂を低減させることができる。これにより、亀裂が治癒されて焼結体は強靱化される。

本発明（５）によれば、工程 a 及び b によって形成された転位セルを有する改質された表面のうち、打痕凹凸傷や酸化層が研磨処理されるので、セラミックス製品の機械的性質が向上する。

また、本発明の（７）によれば、ショットブラスト処理の投射材として微細粒子、好ましくは  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下の平均粒径を有する粒子を用いた場合は、打痕凹凸傷のない表面を得ることができ、この場合は、表面改質層の除去が不要となる。

以上から明らかなように、本発明のセラミックス焼結体を常温でショットブラストした後、熱処理するプロセスによれば、セラミックス焼結体の表面の結晶組織を塑性変形させて残留応力を付与した後の熱処理によって微小亀裂近傍のセラミックスの再結晶化が生じるので、結晶粒界に転位セルが形成され、結晶が微細化して破壊靱性が格段に向上する。熱処理後、表面改質層の一部を除去することにより、機械的強度が格段に向上する。

## 実施例

### 評価方法

まず、実施例の評価方法について具体的に説明する。

供試材を J I S 規格に従い  $3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 40\text{ mm}$  のサイズに機械加工し、曲げ試験片を作製した。曲げ試験は J I S - R - 1601 に従って実施した（３点曲げ試験）。また、破壊靱性値は、ビッカース硬度計で、押し込み荷重条件を変え、ビッカース圧子の亀裂長さを計測することによって求めた。即ち、J I S - R - 1607 に従い、破壊靱性試験（I F 法）を実施して求めた。

押し込み荷重条件は素材の種類により最適値を選び、 $1\text{ kgf}$ 、 $2\text{ kgf}$ 、 $5\text{ kgf}$ 、又は  $10\text{ kgf}$  とした。荷重保持時間は  $20\text{ 秒}$  とした。熱処理温度は  $1200^{\circ}\text{C}$  乃至  $1400^{\circ}\text{C}$ 、保持時間は  $1\text{ 時間}$ 、雰囲気条件は大気又は真空、昇温速度は  $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の条件とした。なお、窒化ケイ素は大気中で  $1000^{\circ}\text{C}$  以上に加熱されると酸化が進行するが、 $1300^{\circ}\text{C}$  以



下であれば酸化は材料特性に影響のないレベルである。もし、問題が発生する場合には、窒素ガスまたは不活性ガス中で加熱処理しても良い。尚、破壊靱性の評価は、試験片表面を#600、#1000、及び#3000のダイヤ研磨紙で順次、研磨処理して表面粗さ0.2S以下に鏡面研磨したものを、評価試験片として用いて行った。塑性変形量は、レーザー顕微鏡により凸状になった試験片の最大変形量を計測した。

#### 供試材

以下の供試材を、各実施例において使用した。

供試材No. 1：アルミナセラミックス材（アルミナ純度92%）

供試材No. 2：アルミナセラミックス材（アルミナ純度99.5%）

供試材No. 3：アルミナセラミックス材（アルミナ純度99.99%）

供試材No. 4：窒化珪素セラミック材（窒化ケイ素（ファインセラミックスセンター製リファセラム SN1：焼結助剤（Ce+MgO）系）

供試材No. 5：窒化ケイ素（新東Vセラックス製：焼結助剤（Y2O3+Al2O3）系）

供試材No. 6：窒化アルミニウム材（焼結助剤（Y2O3）系）

供試材No. 7：シリコンウエハ

供試材No. 8：単結晶アルミナ

#### 実施例1：ショットブラスト処理条件と強靱化効果について

供試材No. 2（アルミナ99.5%）と供試材No. 5（窒化ケイ素）について、試験片（サイズ：幅5mm×長さ80mm×厚さ0.3mm）を準備し、5mm×80mmの面一方のみを、その表面に垂直の方向（厚み方向）からブラスト処理した場合と両面にブラスト処理した場合について塑性変形量と熱処理した後の破壊靱性値を比較した。その結果を表1に示す。ショットブラストの処理条件として、大気雰囲気中、投射材としてムライト粒子（セラピーズ60、#1700：内外セラミックス（株）製）と超硬粒子（ST-160、新東ブレーター製）の2種類を選んだ。ムライト粒子の場合は、噴射圧力：1.0kg/cm<sup>2</sup>及び噴射ノズル径：6φの条件下、加圧式ショットブラスト機（新東ブレーター（株）製）を用いて処理した。一方、超硬粒子の場合は、噴射圧力：2kg/cm<sup>2</sup>、噴射ノズル径：8φの条件下、重力式ショットブラスト機（新東ブレーター（株）製）を用いて処理した。噴射加工時間は30秒乃至90秒間である。熱処理は、大気中1300℃で1時間行った。

表 1. ショットブラスト処理条件の破壊靱性向上効果の比較結果

供試材 No.	投射材種類	投射時 間(秒)	投射面 条件	表面粗さ (Rmax: $\mu\text{m}$ )	熱処理前の 塑性変形量 *1(mm)	熱処理後の 塑性変形量 *1(mm)	破壊靱性値*1 KIC(MPa $\cdot\text{m}^{1/2}$ )	破壊靱性向上効果 (未処理との効果 比)
5		無処理		0.2	変形なし	変形なし	6.48	1.00
	セラビーズ	30	片面	20	0.51	5.03	6.95	1.07
	セラビーズ	60	片面	25	0.75	7.63	7.18	1.11
	セラビーズ	90	片面	30	0.73	7.34	7.24	1.12
	超硬シヨット	30	片面	5	0.83	9.24	7.29	1.12
	超硬シヨット	60	片面	5	1.24	10.32	7.31	1.13
	セラビーズ	30	両面	20	変形なし	変形なし	7.58	1.16
	セラビーズ	60	両面	25	変形なし	変形なし	8.37	1.29
	セラビーズ	80	両面	30	変形なし	変形なし	8.25	1.27
	超硬シヨット	30	両面	5	変形なし	変形なし	9.34	1.44
2	超硬シヨット	60	両面	5	変形なし	変形なし	10.58	1.63
		無処理		0.2	変形なし	変形なし	3.02	1.00
	セラビーズ	30	片面	13	0.21	2.43	3.19	1.06
	セラビーズ	90	片面	17	0.27	2.57	4.55	1.51
	セラビーズ	30	両面	13	変形なし	変形なし	4.88	1.62
	セラビーズ	90	両面	17	変形なし	変形なし	5.40	1.79

\*1 熱処理温度 1300℃

表1の結果より、素材及び投射材の材質により、強靱化効果は大きく異なることがわかる。また、ブラスト処理条件により塑性変形量は大きく異なり、更に、ブラスト処理を両面より行った場合は強靱化効果が大きいことがわかる。片側のみをブラストした場合は、強靱化効果が少ないのに対し、両面ブラスト処理した場合は大きな強靱化効果があると判断できる。これは片面のみをブラスト処理した場合は、塑性変形するため残留応力が残りにくいのに対し、両面をブラスト処理した場合は残留応力が付与しやすいことに起因すると判断できる。

実施例2：多結晶素材における材質別の熱処理条件と破壊靱性向上効果について

供試材No. 1乃至6の6種類を評価した。供試材をJIS規格に従い3mm×4mm×40mmのサイズに機械加工し、曲げ試験片を作製した。試験片の厚さ(3mm)方向に、4mm×40mmの面片面のみをショットブラスト処理した。その後大気中で熱処理し、さらに研磨処理して評価サンプルとした。その結果を表2に示す。

表 2. 多結晶素材の材質別の破壊靱性向上効果

供試材 No	ブラスト処理条件	熱処理条件	破壊靱性	破壊靱性向上効果
	投射材、投射時間	処理温度 (°C)	K I C (MPa· m <sup>1/2</sup> )	(無処理と の効果比)
1	無処理	無処理	2.46	1.00
	無処理	1300	3.65	1.18
	セラビーズ、30秒	1300	4.55	1.85
	セラビーズ、60秒	1300	3.34	1.36
	超硬、50秒	1300	4.00	1.64
	超硬、50秒	1400	4.63	1.88
2	無処理	無処理	3.02	1.00
	無処理	1300	3.34	1.11
	セラビーズ、30秒	1300	3.19	1.06
	セラビーズ、60秒	1300	4.55	1.61
	超硬、60秒	1300	5.45	1.80
	超硬、60秒	1400	5.65	1.87
3	無処理	無処理	3.02	1.00
	無処理	1200	3.19	1.06
	セラビーズ、60秒	1200	4.34	1.44
4	無処理	無処理	5.93	1.00
	無処理	1200	9.67	1.63
	無処理	1300	6.69	1.13
	セラビーズ、30秒	1300	9.51	1.60
	セラビーズ、60秒	1200	9.14	1.54
	セラビーズ、90秒	1300	15.16	2.56
	超硬、60秒	1300	10.65	1.80
5	無処理	無処理	6.49	1.00
	無処理	1200	8.15	1.26
	無処理	1300	6.02	0.93
	セラビーズ、30秒	1200	7.62	1.17
	超硬、60秒	1300	8.08	1.24
	超硬、60秒	1400	10.54	1.62
6	無処理	無処理	2.16	1.00
	セラビーズ、60秒	1200	2.84	1.32

	超硬、60秒	1300	2.93	1.36
	超硬、60秒	1400	3.67	1.80

熱処理温度1200℃以上では、破壊靱性が未処理の焼結体に比べ格段に大きくなっていることが認められる。特に窒化ケイ素（供試材No. 4）の場合には、破壊靱性（ $K_{IC}$ ）が $15 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ （セラビーズ、60秒、1300℃のとき）となり、未処理のものに比べ、2.6倍となっていることが認められる。この破壊靱性値は、鋳鉄レベルに相当し、セラミックスでは従来発現できなかった値である。

### 実施例3：単結晶素材における熱処理条件と破壊靱性向上効果について

単結晶素材である、シリコンウエハ（供試材No. 7）及び単結晶アルミナ（供試材No. 8）を用いた。供試材サイズは $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ とした。厚さ方向に $10 \text{ mm} \times 100 \text{ m}$ の面片面のみをショットブラスト処理した。シリコンウエハは真空炉で、単結晶アルミナは大気中で熱処理し、その後研磨処理した試験片の破壊靱性値を測定した。その結果を表3に示す。

表 3. 単結晶素材の破壊靱性向上効果

供試材 No	プラスト処理条件	熱処理条件	破壊靱性	破壊靱性向上効果
	投射材、投射時間	処 理 温 度 (°C)	K I C (MPa· m <sup>1/2</sup> )	(無処理との効果比)
7	無処理	無処理	0.91	1.00
	無処理	1200	0.98	1.08
	セラビーズ、5秒	1200	1.24	1.36
	セラビーズ、10秒	1200	1.09	1.20
	セラビーズ、15秒	1200	1.03	1.13
	セラビーズ、15秒	1300	1.53	1.68
	セラビーズ、15秒	1400	1.89	2.07
8	無処理	無処理	0.91	1.00
	無処理	1300	1.37	1.50
	セラビーズ、30秒	1300	3.70	4.05
	セラビーズ、30秒	1400	3.65	4.00

1200°C以上の熱処理により、破壊靱性は未処理の焼結体に比べ、格段に大きくなっていることが認められる。

#### 実施例 4：研磨処理による強度向上効果について

熱処理後に試験片を研磨処理していないサンプルと研磨処理したサンプルとの曲げ強度を比較した。その結果を表 4 に示す。

表 4 . プラスト、熱処理後の研磨処理による強度向上効果

供試材 N o	プラスト処理 条件	熱処理条件	研磨処理	曲げ強度	曲げ強度 向上効果
	投射材、投射 時間	処 理 温 度 (°C)	あり、なし	M P a	( 無 処 理 と の 強 度 比 )
1	無処理	無処理	なし	3 6 2	1 . 0 0
	セラビーズ、 6 0 秒	1 3 0 0	なし	3 5 3	0 . 9 8
	セラビーズ、 6 0 秒	1 3 0 0	あり	3 8 4	1 . 0 6
2	無処理	無処理	なし	4 0 6	1 . 0 0
	セラビーズ、 6 0 秒	1 3 0 0	なし	3 7 2	0 . 9 2
	セラビーズ、 6 0 秒	1 3 0 0	あり	4 4 9	1 . 1 1
4	無処理	無処理	なし	8 7 1	1 . 0 0
	セラビーズ、 6 0 秒	1 3 0 0	なし	5 7 3	0 . 7 7
	セラビーズ、 6 0 秒	1 3 0 0	あり	8 9 6	1 . 0 3
5	無処理	無処理	なし	7 5 1	1 . 0 0
	セラビーズ、 6 0 秒	1 3 0 0	なし	7 2 7	0 . 9 7
	セラビーズ、 6 0 秒	1 3 0 0	あり	8 1 0	1 . 0 8
6	無処理	無処理	なし	3 8 6	1 . 0 0
	セラビーズ、 6 0 秒	1 3 0 0	なし	3 4 4	0 . 8 9
	セラビーズ、 6 0 秒	1 3 0 0	あり	3 9 5	1 . 0 2

表 4 より、プラスト処理及び熱処理が施されたサンプルは、何れの処理も施されていない（無処理）サンプルより強度が低下しているが、前記サ

ンプルに研磨処理を施すと強度が回復している。ここで、研磨処理前には、投射材が焼結体表面へ食い込み、打痕傷が観察される。この打痕傷が曲げ強度に大きく影響しており、研磨処理することにより強度は大幅に改善されている。尚、投射材の食い込みは、熱処理前に微細投射材の投射により除去しても良い。

実施例 5：強靱化改質効果の深さ方向と研磨除去代の最適値について

ショットブラスト処理し、その後熱処理を行うと、焼結体の表面には表面改質層が形成されている。この表面改質層を研磨することにより、曲げ強度は増大するが、研磨による除去代が大きいと処理効果は消滅することになる。そこで、研磨による除去代を変えた試料について破壊靱性値を測定し、研磨深さと強靱化改質効果との関係を調べた。その結果を表 5 に示す。



表 5. 強靱化改質効果の深さ方向の効果

供試材 No	ブラスト処 理条件	熱処理条件	研磨除去 代	破壊靱性	破壊靱性 向上効果
	投射材、投射 時間	処 理 温 度 (°C)	( $\mu\text{m}$ )	KIC ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ )	(無処理 との効果 比)
5	無処理	無処理		6.49	1.00
	セラビーズ、 60	1300	5	8.53	1.31
	セラビーズ、 60秒	1300	10	8.32	1.28
	セラビーズ、 60秒	1300	15	8.45	1.30
	セラビーズ、 60秒	1300	20	8.08	1.24
	セラビーズ、 60秒	1300	25	6.55	1.01
2	無処理	無処理		3.02	1.00
	セラビーズ、 60秒	1300	5	5.45	1.80
	セラビーズ、 60秒	1300	10	6.42	1.79
	セラビーズ、 60秒	1300	15	6.48	1.81
	セラビーズ、 60秒	1300	20	3.55	1.18

研磨除去代がある程度以上大きくなると、破壊靱性値が変化せず、むしろ、無処理の値と同一になった。この結果より、研磨除去代の最適値があることが判断できる。例えば、表5の処理条件の場合、供試材No. 5では、 $5\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ の除去が好適である。また、供試材No. 2では、 $5\mu\text{m}$ から $20\mu\text{m}$ の除去が好適である。

#### 実施例6：投射材として微細粒子を用いた場合の効果について

供試材No. 5及び2を用い、JIS曲げ試験片を作製した。これらの

試験片に対し、平均粒子径  $50\ \mu\text{m}$  のジルコニアビーズを用いてブラスト処理を行い、その後  $1300^\circ\text{C}$  で1時間熱処理を施した。ブラスト処理前後での処理面の表面粗さ及び、研磨処理あり、なしでの曲げ強度の測定を行った。その結果を表6に示す。

表 6. 微細粒径投射材の効果 (表面改質層の研磨による除去工程の省略)

供材 N o	ブラスト処理 条件	熱処理条件		表面粗さ R <sub>max</sub> : $\mu$ m		研磨除去代 ( $\mu$ m)	曲げ強度 MPa	曲げ強度向上効 果 (無処理に對す る強度比)
		処 理 温 度 (°C)	処 理 時 間	ブラスト前	ブラスト後			
5	無処理	無処理		0. 20			871	1. 00
	ジルコニアビ ース、60秒	窒素ガス中 1300		0. 20	0. 22	0	889	1. 02
	ジルコニアビ ース、60秒	窒素ガス中 1300		0. 20	0. 22	5	893	1. 03
	ジルコニアビ ース、60秒	窒素ガス中 130°C		0. 20	0. 23	10	887	1. 02
	無処理	無処理		0. 20			406	1. 00
2	ジルコニアビ ース、60秒	1300		0. 20	0. 25	0	435	1. 07
	ジルコニアビ ース、60秒	1300		0. 20	0. 24	5	441	1. 09
	ジルコニアビ ース、60秒	1300		0. 20	0. 25	10	439	1. 08

微細粒径の投射材を用いることにより、ショットブラスト前後の表面粗さに大差は見出されず、打痕凹凸傷のない表面が得られていることが分かる。また、曲げ強度測定結果より、このようなショットブラスト条件の場合、研磨処理なしで強度が向上し、研磨処理工程を省略することが可能であることが分かる。表 6 中に記載されてはいないが、破壊靱性値  $K I C$  についても、研磨処理のあり、なしにより、差は認められず、無処理品に比べ向上していた。

### 請求の範囲

1. セラミックス焼結体に、ショットブラスト処理により残留応力を付与する工程と、該セラミックス焼結体を再結晶させるための熱処理をする工程と、これらの工程により生じた転移セルを有する表面改質層の一部を除去する工程と、を具備することを特徴とするセラミックスの強靱化改質方法。
2. a) セラミックス焼結体にショットブラスト処理を施して残留応力を付与する工程と、b) 工程 a) による処理を受けたセラミックス焼結体を熱処理して微小亀裂近傍のセラミックスを再結晶させる工程と、c) 工程 b) による熱処理を受けたセラミックス焼結体の転位セルを有する表面改質層の一部を除去する工程と、を含むことを特徴とするセラミックスの強靱化改質方法。
3. a) セラミックス焼結体に、ショットブラスト処理を施して残留応力を付与するか又は塑性変形により転位などの格子欠陥を導入する工程と、b) 工程 a) による処理を受けたセラミックス焼結体を熱処理して微小亀裂近傍のセラミックスを再結晶させ亜粒界を形成する工程と、c) 工程 b) による熱処理を受けたセラミックス焼結体の転位セルを有する表面改質層の一部を除去する工程と、を含むことを特徴とするセラミックスの強靱化改質方法。
4. ショットブラスト処理を相対する両面に施す、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載のセラミックスの強靱化改質方法。
5. 前記焼結体が、基板、チップ、薄板、箔、又は平板である、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載のセラミックスの強靱化改質方法。
6. 前記熱処理をする温度が亀裂治癒温度であることを特徴とする請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載のセラミックスの強靱化改質方法。
7. 工程 c) が、セラミックス焼結体の外表面から数  $\mu\text{m}$  乃至数百  $\mu\text{m}$  を研磨によって除去する工程である請求項 1 から請求項 6 のいずれか 1 項に記載のセラミックスの強靱化改質方法。
8. 請求項 1 から請求項 7 のいずれか 1 項に記載のセラミックスの強靱化改質方法を用いて製造したセラミックス製品。
9. 破壊靱性、耐摩耗性、疲労強度、耐熱衝撃性、耐熱疲労性のいずれかの性質が未処理のセラミックス焼結体と比べて向上している請求項 8 のセラミックス製品。

10. セラミックス焼結体に残留応力を付与する工程と、加熱によりセラミックスを再結晶させてできた転位セルを有する表面改質層の一部を除去する工程を経て製造されたことを特徴とするセラミックス製品。
11. a) セラミックス焼結体に、平均粒子径が  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下の微細粒子からなる投射材を用いて、ショットブラスト処理を施して残留応力を付与する工程と、b) 工程 a) による処理を受けたセラミックス焼結体を熱処理して微小亀裂近傍のセラミックスを再結晶させる工程と、を含むことを特徴とするセラミックスの強靱化改質方法。
12. a) セラミックス焼結体に、平均粒子径が  $100\text{ }\mu\text{m}$  以下の微細粒子からなる投射材を用いて、ショットブラスト処理を施して残留応力を付与するか又は塑性変形により転位などの格子欠陥を導入する工程と、b) 工程 a) による処理を受けたセラミックス焼結体を熱処理して微小亀裂近傍のセラミックスを再結晶させ亜粒界を形成する工程と、を含むことを特徴とするセラミックスの強靱化改質方法。
13. ショットブラスト処理を相対する両面に施す、請求項 11 又は請求項 12 のいずれか 1 項に記載のセラミックスの強靱化改質方法。
14. 前記焼結体が、基板、チップ、薄板、箔、又は平板である、請求項 11 から請求項 13 のいずれか 1 項に記載のセラミックスの強靱化改質方法。
15. 前記熱処理をする温度が亀裂治癒温度であることを特徴とする請求項 11 から請求項 14 のいずれか 1 項に記載のセラミックスの強靱化改質方法。
16. 請求項 11 から請求項 15 のいずれか 1 項に記載のセラミックスの強靱化改質方法を用いて製造したセラミックス製品。
17. 破壊靱性、耐摩耗性、疲労強度、耐熱衝撃性、耐熱疲労性のいずれかの性質が未処理のセラミックス焼結体と比べて向上している請求項 16 のセラミックス製品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08166

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C04B41/80, 41/91

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B41/80-41/91, C04B35/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP 2001-181099 A (Japan Science and Technology Corporation), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	11-17
EY	JP 2001-181099 A (Japan Science and Technology Corporation), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1-10
Y	JP 5-200720 A (Toyota Motor Corporation), 10 August, 1993 (10.08.93), Claims; Par. Nos. [0005], [0006] (Family: none)	1-17
Y	JP 5-238853 A (The Tokyo Electric Power Company, Incorporated), 17 September, 1993 (17.09.93), Claims; Par. No. [0011] (Family: none)	1-17
Y	JP 61-168463 A (Hitachi, Ltd.), 30 July, 1986 (30.07.86), Claims (Family: none)	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
19 November, 2001 (19.11.01)Date of mailing of the international search report  
27 November, 2001 (27.11.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C04B41/80, 41/91

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. <sup>7</sup> C04B41/80-41/91, C04B35/64

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP 2001-181099 A (科学技術振興事業団) 3. 7 月. 2001 (03. 07. 01), クレーム, 0008段落 (フ ァミリーなし)	11-17
EY	JP 2001-181099 A (科学技術振興事業団) 3. 7 月. 2001 (03. 07. 01), クレーム, 0008段落 (フ ァミリーなし)	1-10
Y	JP 5-200720 A (トヨタ自動車株式会社) 10. 8 月. 1993 (10. 08. 93), クレーム, 0005, 000 6段落 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 5-238853 A (東京電力株式会社) 17. 9月.	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 11. 01

国際調査報告の発送日

27.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米田 健志

4T

8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3465



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	1993 (17. 09. 93) , クレーム, 0011段落 (ファミリーなし) JP 61-168463 A (株式会社日立製作所) 30. 7 月. 1986 (30. 07. 86) , クレーム (ファミリーなし)	1-17